

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年9月16日 (16.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/079453 A1

(51) 国際特許分類: G03F 7/038, 7/004, C08F 20/04, 20/26

(74) 代理人: 酒井 宏明 (SAKAI, Hiroaki); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 6 号 東京俱楽部ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002752

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日: 2004年3月4日 (04.03.2004)

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) 国際出願の言語: 日本語

添付公開書類:
— 國際調査報告書

(26) 国際公開の言語: 日本語

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(30) 優先権データ:
特願2003-057766 2003年3月4日 (04.03.2003) JP
特願2003-092769 2003年3月28日 (28.03.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中原150番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岩下淳 (IWASHITA, Jyun) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中原150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 平山拓 (HIRAYAMA, Taku) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中原150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 立川俊和 (TACHIKAWA, Toshikazu) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中原150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(54) Title: RESIST MATERIAL FOR LIQUID IMMERSION EXPOSURE PROCESS AND METHOD OF FORMING RESIST PATTERN WITH THE RESIST MATERIAL

(54) 発明の名称: 液浸露光プロセス用レジスト材料および該レジスト材料を用いたレジストパターン形成方法

A1
WO 2004/079453 A1
(57) Abstract: A negative resist material for liquid immersion exposure process, comprising a resin component and a crosslinking agent component for the resin component, wherein the solubility of the crosslinking agent component in liquid immersion medium is sparing, and a method of forming resist pattern therewith. Thus, in liquid immersion exposure processes, especially a liquid immersion exposure process wherein exposure is carried out while on a path along which lithography exposure light reaches a resist film at least on the resist film there is disposed a liquid of given thickness having a refractive index higher than that of air and lower than that of the resist film to thereby enhance the resolution of resist pattern, not only the degeneration of the resist film but also the degeneration of the disposed liquid during the liquid immersion exposure can be prevented, so that formation of high-resolution resist pattern by the liquid immersion exposure can be realized.

(57) 要約: 樹脂成分と、この樹脂成分の架橋剤成分とを含有しており、前記架橋剤成分が液浸媒体に対して難溶性である液浸露光プロセス用ネガ型レジスト材料、及びこれを用いたレジストパターン形成方法が提供される。それにより、液浸露光プロセス、中でもリソグラフィー露光光がレジスト膜に到達する経路の少なくとも前記レジスト膜上に空気より屈折率が高くかつ前記レジスト膜よりも屈折率が低い所定厚さの液体を介在させた状態で露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる液浸露光プロセスにおいて、液浸露光中のレジスト膜の変質および使用液体の変質を同時に防止し、液浸露光を用いた高解像性レジストパターンの形成を可能とする。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1

明細書

波浸露光プロセス用レジスト材料および
該レジスト材料を用いたレジストパターン形成方法

5

技術分野

本発明は、波浸露光 (Liquid Immersion Lithography) プロセスに、中でも、
リソグラフィー露光がレジスト膜に到達する経路の少なくとも前記レジスト膜
上に空気より屈折率が高くかつ前記レジスト膜よりも屈折率が低い所定厚さの波
10 体を介在させた状態で前記レジスト膜を露光することによつてレジストパターン
の解像度を向上させる構成の波浸露光プロセスに用いる前記レジスト膜を得るに
好適なレジスト材料および該レジスト材料を用いたレジストパターン形成方法に
関するものである。

15 背景技術

半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイスにおける微細構造の製造
には、リソグラフィー法が多用されているが、デバイス構造の微細化に伴つて、
リソグラフィー工程におけるレジストパターンにも微細化が要求されている。
現在では、リソグラフィー法により、例えば、最先端の領域では、線幅が 9.0
20 nm 程度の微細なレジストパターンを形成することが可能となつており、今後は
さらに微細なパターン形成が要求される。

このような 9.0 nm より微細なパターン形成を達成させるためには、露光装置
とそれに対応するレジストの開発が第 1 のポイントとなる。露光装置においては、
F₂ レーザー、EUV (極端紫外光)、電子線、X 線等の光源波長の短波長化やレ
ンズの開口数 (NA) の増大等が開発がイントとしては一般的である。
しかしながら、光源波長の短波長化は高額な新たな露光装置が必要となるし、
また、高 NA 化では、解像度と焦点深度隔がトレードオフの關係にあるため、解

2

像度を上げても焦点深度隔が低下するという問題がある。

最近、このような問題を解決可能とするリソグラフィー技術として、波浸露光
(リキッドイマージョンリソグラフィー) 法という方法が報告されている (例え
ば、非特許文献 1 (J. Vac. Sci. Technol. B(1999) 17(6) p3306-3309)、非特許文献
5 2 (J. Vac. Sci. Technol. B(2001) 19(6) p2353-2356)、非特許文献 3 (Proceedings
of SPIE Vol. 4691 (2002) 4691 p459-465))。この方法は、露光時に、レンズ
と基板上のレジスト膜との間の少なくとも前記レジスト膜上に所定厚さの純水ま
たはフッ素系不活性液体等の波状屈折率单媒体 (浸漬液) を介在せるというもの
である。この方法では、従来は空気や窒素等の不活性ガスであった露光光路空間
10 を屈折率 (n) のより大きい液体、例えば純水等で置換することにより、同じ露
光波長の光源を用いても、より短波長の光源を用いた場合や高 NA レンズを用い
た場合と同様に、高解像性が達成されると同時に焦点深度隔の低下もない。
このような波浸露光を用いれば、現存の装置に実装されているレンズを用いて、
低コストで、より高解像性に優れ、かつ焦点深度にも優れるレジストパターンの
15 形成を実現できるため、大変注目されている。

発明の開示

しかしながら、上述のような波浸露光プロセスにおいては、使用する浸漬液と
しては、純水や脱イオン水などの不活性水と、ハーフルオロエーテルとが提案さ
れて、コストや取り扱いの容易性などから不活性水が有望視されているが、露光時
20 にレジスト膜が直接に浸漬液に接触するので、レジスト膜は浸漬液による侵蝕を
受けることになる。したがって、前述のような新たなソグラフィー技術を実用
化するためには、前記浸漬液に高い耐性を有するレジスト膜を形成することで
きるレジスト材料を提供する必要がある。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、新たにソグラフィー技術
である波浸露光プロセスに用いて好適なネガ型レジスト材料と、このネガ型レジ
25 スト材料を用いたレジストパターン形成方法とを提供することを課題とするもの

9

前記問題を解決するために、本発明に係る被漫露光プロセス用ネガ型レジストトマテルは、樹脂成分と、この樹脂成分の架橋剤成分とを含有してなり、前記架橋剤成分が液漫媒体に対して難溶性であることを特徴とする。
 また、本発明に係るレジストパターン形成方法は、液漫露光プロセスを用いたレジストパターン形成方法であつて、基板上に少なくとも、前記レジスト材料を用いてフォトレジスト膜を、形成し、前記レジスト膜が積層された前記基板上に液漫媒液を直接配置し、前記液漫媒液を介して所定のパターン光を前記レジスト膜に照射し、必要に応じて加熱処理を行い、前記照射後のレジスト膜から前記液漫媒液を除去し、前記液漫媒液を除去したレジスト膜を現像し、レジストパターンを得ることを特徴とする。

なお、前記構成において、液漫露光プロセスは、中でも、リソグラフィー露光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気より屈折率が大きくかつ前記レジスト膜よりも屈折率が小さい所定厚さの液漫媒液を介在させた状態で、露光することによってレジストパターンの解像度を向上させる構成のものが好適である。
 なお、本発明者は、本解明をなすに当たって、液漫露光プロセスに用いるレジスト膜の適性性を評価する方法について、以下のように分析し、その分析結果に基づいて、ネガ型レジスト材料およびこのネガ型レジスト材料を用いたレジストパターン形成方法を評価した。
 すなわち、液漫露光によるレジストパターン形成性能を評価するには、(i) 液漫露光法による光学系の性能、(ii) 液漫媒液に対するレジスト膜からの影響、(iii) 液漫媒液によるレジスト膜の変質、の3点が確認できれば、必要十分であると、判断される。

(i) の光学系の性能については、例えば、表面耐水性の写真用の感光板を水面と、水と感光板表面との界面とにおいて反射等の光伝播損失がなければ、後

4

は問題が生じないことは、原理上、疑いがない。この場合の光伝播損失は、露光光の入射角度の適正化により容易に解決できる。したがつて、露光対象であるものがレジスト膜であろうと、写真用の感光版であろうと、あるいは結像スクリーンであろうと、それらが液漫媒液に対して不活性であるならば、すなわち、液漫媒液から影響も受けず、液漫媒液に影響も与えないものであるならば、光学系の性能には、なんら変化は生じないと考え得る。したがつて、この点については、新たに確認実験するには及ばない。

(ii) の液漫媒液に対するレジスト膜からの影響は、具体的には、レジスト膜の成分が液中に溶け出し、液の屈折率を変化させることである。液の屈折率が変化すれば、パターン露光の光学的解像性は、変化を受けるのは、実験するまでもなく、理論から確実である。この点については、単に、レジスト膜を液に浸漬した場合、成分が溶け出して、液漫媒液の組成が変化していること、もしくは屈折率が変化して解像度を確認できれば、十分であり、実際にパターン光を照射し、現像して解像度を確認するまでもない。
 これと逆に、液中のレジスト膜にパターン光を照射し、現像して解像性を確認した場合には、解像性的良否は確認可能でも、液漫媒液の変質による解像性への影響なのか、レジスト材の変質による解像性の影響なのか、あるいは両方なのかが、区別できなくなる。
 (iii) の液漫媒液によるレジスト膜の変質によって解像性が劣化する点については、「露光後に液漫媒液のシャワーをレジスト膜にかける処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験で十分である。しかも、この評価方法では、レジスト膜に液体を直に振りかけることになり、液漫条件としては、より過酷となる。かかる点についても、完全浸漫状態で露光を行う試験の場合には、液漫媒液による影響なのか、レジスト組成物の液漫液による変質が原因なのか、あるいは双方の影響により、解像性が変化したのかが判然しない。

前記現象 (ii) と (iii) とは、表裏一体の現象であり、レジスト膜の波によ

10

ス体質程度を確認することによって、把握すべき

このような分析に基づき、被浸露光プロセスに好適な新たなレジスト材料によるレジスト膜の被浸露光適性を、「露光後に浸漬液（純水）のシャワーをレジスト膜にかける処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験により、確認した。この確認に用いた浸漬液は、コマツの低さと長いの容易性から期待されている純水であった。さらに、他の評価方法として、実際の製造工程をシミュレートした「露光のパターン光をプリズムによる干渉光をもって代用させて、試料を液浸状態に置き、露光させる構成（2光束干涉露光法）」も採用して評価した。

政治小説の歴史とその現状

本発明にかかる被覆露光プロセス用レジスト材料は、前述のように、樹脂成分と、この樹脂成分の架橋剤成分とを含有してなり、前記架橋剤成分が被覆媒体に

なお、本発明の被浸透光プロセスとしては、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気よりも屈折率が大きくかつ前記レジスト膜よりも屈折率が小さい所定厚さの浸漬液を介在させた状態で、前記レジスト膜を露光することによって、レジストパターンの解像度を向上させる構造であるものが好ましい。

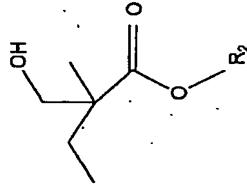
前記樹脂成分としては、通常のネガ型レジスト組成物に用いられる樹脂成分であれば、限定されないが、以下のようものが好ましい。(A) 酸によりアルカリ不溶性となる樹脂成分であって、分子内に、たがいに反応してエステルを形成しうる2種の官能基を有し、これがレジスト材料に同時に添加する酸発生剤より発生した酸の作用により、膨水してエステルを形成することによりアルカリ不溶性

成しうる2種の官能基とは、例えばカルボン酸エステルを形成するための、水酸基が好ましく用いられる。ここでは、たがいに反応してエステルを形成するための、カルボン酸キシル基またはカルボン酸エステルのうちのものを選択する。

10

れば、エスチルを形成するための2種の官能基である。このような樹脂としては、例えば、樹脂主骨格の側鎖に、ヒドロキシアルキル基と、カルボキシル基およびカルボン酸エステル基の少なくとも一方を有するものが好ましい。さらには（B）ジカルボン酸モノエスチル単位を有する難溶性樹脂成分が好ましい。

前記(A)の樹脂成分は、複数すれば、下記一般式(2)



2

(式中、R₁は水素原子、C1～C6のアルキル基、もしくはボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデシル基、トリシクロドデシル基等の多環式環骨格

10 有するアルキル基)

で裹されるモノマー単位を少なくとも有する樹脂成分である。

このような樹脂の例としては、(A-1) α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸および α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエスチルの中から選択される少なくとも 1 種のモノマーの重合体（単独重合体または共重合体）、および (A-2) α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸および α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエスチルの中から選択される少なくとも 1 種のモノマーと、他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エスチルの中から選択される少なくとも 1 種のモノマーとの共重合体などが好ましく挙げられる。

上記(A-1)の混合体としては、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエスチルとの共重合体が好まし
 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエスチルとアリル酸

7

く、また、(A-2)の共重合体としては、前記他のエチレン性不飽和カルボン酸、これらの不飽和カルボン酸のメチル酸やエチレン性不飽和カルボン酸エステルとして、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種を用いたものが好ましい。

6 前記 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸や α - (ヒドロキシアルキル)

アクリル酸アルキルエステルにおけるヒドロキシアルキル基の例としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ヒドロキシアルキル基が挙げられる。これらの中でもエステルの形成しやすさからヒドロキシエチル基やヒドロキシメチル基が好ましい。

10 また、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルのアルキルエステル部分のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ローブチル基、セオローブチル基、アミル基などの低級アルキル基、ヒシクロ [2. 2. 1] ヘプチル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1²⁶] ドデシル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0²⁷] デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基を有するアクリル酸またはメタクリル酸のエステルも用いることができる。これらの中で、安価で容易に入手できることから、アクリル酸およびメタクリル酸、あるいは、これらのメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヒドロキシアルキル基など低級アルキルエ

20 ステルが好ましい。

前記(A-2)の樹脂においては、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸および α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少くとも1種のモノマー単位と他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位との割合は、モル比で20 : 80ないし95 : 5の範囲、特に50 : 50ないし90 : 10の範囲が好ましい。両単位の割合が上記範囲にあれば、分子内または分子間でエステルを形成しやすく、良好なレジストパタンが得られる。

また、前記(B)の樹脂成分は、下記一般式(3)又は(4)

20

レイン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸、これらの不飽和カルボン酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ノーブチル、ノーヘキシル、オクチルエステルなどのアルキルエステルなどが挙げられる。また、エステル部分のアルキル基として、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプチル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1²⁶] ドデシル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0²⁷] デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基を有するアクリル酸またはメタクリル酸のエステルも用いることができる。これらの中で、安価で容易に入手できることから、アクリル酸およびメタクリル酸、あるいは、これらのメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヒドロキシアルキル基など低級アルキルエ

10 ステルが好ましい。

前記(A-2)の樹脂においては、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸および α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少くとも1種のモノマー単位と他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマー単位との割合は、モル比で20 : 80ないし95 : 5の範囲、特に50 : 50ないし90 : 10の範囲が好ましい。両単位の割合が上記範囲にあれば、分子内または分子間でエステルを形成しやすく、良好なレジストパタンが得られる。

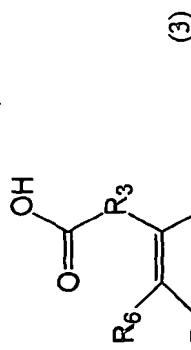
一方、前記(A-2)の樹脂における他のエチレン性不飽和カルボン酸やエチレン性不飽和カルボン酸エステルの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マ

20 好ましい。

低級アルキルエステルの場合は、カルボキシル基と同様にヒドロキシアルキル基とのエステル化が起こるが、橋かけ型多環式環状炭化水素とのエステルの場合には、そのようなエステル化が起こりにくい。そのため、橋かけ型多環式環状炭化水素とのエステルを樹脂中に導入する場合、同時に樹脂側鎖にカルボキシル基があると好ましい。

一方、前記(A-2)の樹脂における他のエチレン性不飽和カルボン酸やエチレン性不飽和カルボン酸エステルの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マ

9



れる点で好ましい。

このような少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基として、具体的には、アマンタン、トリシクロデカン、イソポルニル、ノルボルネン、アマンタンアルコール、ノルボルネンラクトン、あるいはこれらの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

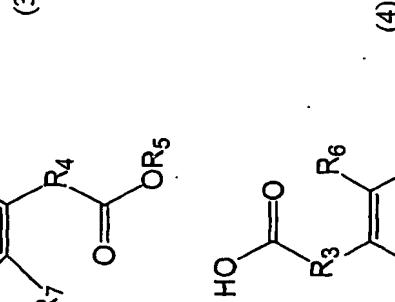
このようなジカルボン酸モノエステル化合物としては、フマル酸モノエスチル、イタコン酸モノエスチルが特に好ましい。具体的には、例えばフマル酸モノアダマンチル、フマル酸モノメチルアダマンチル、フマル酸モノエチルアダマンチル、フマル酸モノイソボルニル、フマル酸モノノルボルニル、フマル酸シクロロペントニル、フマル酸シクロベントナリル、イタコン酸モノアダマンチル、イタコン酸モノメチルアダマンチル、イタコン酸モノエチルアダマンチル、イタコン酸モノイソボルニル、イタコン酸モノノルボルニル、イタコン酸シクロロペントニル、イタコン酸シクロベントナリルなどを挙げることができる。

また、これ以外のジカルボン酸モノエスチル化合物として、メサコン酸、グルタコン酸、およびトライマチジン酸由来のモノエスチル化物も用いることができる。さらに上記ジカルボン酸モノエスチル単位を有する樹脂としては、(B-1)ジカルボン酸モノエスチルモナーの重合体または共重合体、および(B-2)ジカルボン酸モノエスチルモマーと、前述したα-(ヒドロキシアルカル)アクリル酸、α-(ヒドロキシアルカル)アクリル酸アルキルエスチル、他のエチレン性不飽和カルボン酸およびチレジン性不飽和カルボン酸エスチルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーとの共重合体などが好ましく挙げられる。

本発明においては、これらの樹脂成分は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また樹脂成分の重量平均分子量は1,000～50,000、好ましくは2,000～30,000である。

本発明にかかる波漫露光プロセス用レジスト材料の重要な構成要素である波漫媒体に対して耐溶性架橋剤成分としては、少なくとも1分子あたり3個以上の架橋形成性官能基を有し、かつ窒素原子が有する架橋形成性官能基が1個以下である

10



(式中、R₃およびR₄は炭素数0～8のアルキル鎖を表し、R₅は少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基を表し、R₆およびR₇は水素原子、または炭素数1～8のアルキル基を表す。)

6 6で表されるモノマー単位を少なくとも有する樹脂成分である。このようなジカルボン酸モノエスチルモナー単位を有する樹脂成分を用いたネガ型レジスト組成物は、解像性が高く、ラインエッジラフネスが低減される点で好ましい。また、波漫露光性が高く、波漫露光プロセスにおいてはより好ましい。

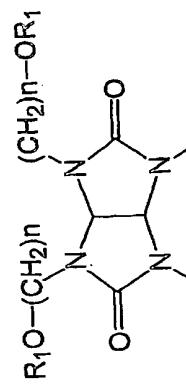
前記一般式(3)及び(4)における置換基R₅は、少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基であり、これは置換基内に独立した脂環構造を2以上有しているものよく、結合環、スピロ環の形で有していても良い。このような炭素密度の大きい置換基を採用することにより、重合体の耐エッチング性の向上が認めら

10 10式構造を有する置換基であり、これは置換基内に独立した脂環構造を2以上有しているものよく、結合環、スピロ環の形で有していても良い。このような炭素密度の大きい置換基を採用することにより、重合体の耐エッチング性の向上が認めら

25 25本発明にかかる波漫露光プロセス用レジスト材料の重要な構成要素である波漫媒体に対して耐溶性架橋剤成分としては、少なくとも1分子あたり3個以上の架橋形成性官能基を有し、かつ窒素原子が有する架橋形成性官能基が1個以下である

11

架橋剤を用いることが好ましい。中でも、グリコールウリル誘導体が好ましく、特に下記一般式(1)



(式中、R¹は炭素数1～10のアルキル基であり、nは1～5のアルキル鍵)

で表される構造であることが好ましい。

上記一般式(1)で表されるグリコールウリル誘導体(被覆媒体に対して難溶性架橋剤)としては、ブキシメチル化グリコールウリルが最も好適である。

本発明のレジスト材料に用いることのできる酸発生剤、すなわち、露光光を受けて酸を発生する化合物としては、従来化学増幅型のネガ型ホーリストにおいて使用されている公知の酸発生剤の中から適宜選択して用いることができるが、特にアルキルまたはハロゲン置換アルキルスルホニ酸イオンをアニオンとして含むオニウム塩が好適である。このオニウム塩のカチオンとしては、例えばステル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基などの低級アルキル基や、メトキシン基、エトキシン基などとの低級アルコキシ基などで置換されていてもよいフェニルヨードニウムやスルホニウムなどシメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムが好ましく挙げられる。

一方、アニオンは、炭素数1～10程度のアルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンが好ましく、そして、炭素鎖が長くなるほど、またフッ素化率(アルキル基中のフッ素原子の割合)が小さくなるほど、スルボン酸としての強度が落ちることから、炭素数1～5のアルキル基の水素原子の全部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキルスルボン酸イオンが好ましい。

12

このようなオニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-テトラフルオロブタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタノスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。本発明においては、この(A)成分の酸発生剤は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明のレジスト材料には、さらに、所望により混和性のある添加物、例えば、レジスト膜の性能を改良するための附加的樹脂、可塑剤、着色剤、界面活性剤、アミン類などの調節するための添加物を添加することができる。

本発明のレジスト材料は、その使用に当たっては上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタンなどのケトン類；エチレングリコールモノアセテート、ジエチングリコール、ジエチングリコールモノアセテート、プロピングリコール、ジエチングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール又はジプロピングリコール、エチレングリコールモノアセテート、あるいはそれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテル類；及び乳酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、エトキシビルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシビルビオン酸エチルなどのエステル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-プロピオノ酸エチルなどアミド系溶剤など-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロドリンなどのアミド系溶剤などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いを挙げることができる。

13

てもよい。
本発明のレジスト材料を用いた被浸露光プロセスに用いる浸漬液としては、純水もしくは脱イオン水からなる水や、フッ素系溶剤からなる液体等を挙げることができます。

6 次に、本発明の浸漬液を用いた被浸露光法によるレジストパターン形成方法について、説明する。
まず、シリコンウェーハ等の基板上に、前述のレジスト材料をスピンナーなど

で塗布した後、プレベーク（PAB処理）を行う。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間に、有機系または無機系の反射防止膜を設けた2層構造とすることもできる。
ここまで工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用するレジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することができます。

次に、レジスト膜が形成された基板を、「純水や脱イオン水などの不活性水、およびフルオロエーテル、パーアルオロアルキルアミンなどのフッ素系溶媒16」などの浸漬液中に浸漬する。

この浸漬状態の基板のレジスト膜に対して、所望のマスクパターンを介して選択的に露光を行う。したがって、このとき、露光光は、浸漬液を通過してレジスト膜に到達することになる。

このとき、レジスト膜は浸漬液に直接触れているが、レジスト膜は、本発明にかかるレジスト材料から離成されており、水を始めとする浸漬液に対する耐性が高いため、レジスト膜は液質を起こさず、浸漬液もレジスト膜によって変質することもなく、その屈折率等の光学的特性を変質させることもない。

この場合の露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂レーザー、EUV（極端外線）、VUV（真空紫外）、電子線、X線、軟X線などの放射線を用いて行うことができる。本発明のネガ型レジスト材料は、特に、ArFエキシマレーザーを露光光として用いた場合に好適である。

14

前記浸漬液を用いた被浸露状態での露光工程が完了したら、基板を浸漬液から取り出し、基板から浸漬液を除去する。

次いで、露光したレジスト膜に対してPEB（露光後加熱）を行い、統一して、アルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液を用いて現像処理する。また、現像処理に統一してポストベークを行っても良い。そして、好ましくは純水を用いてリンスを行う。この水リーンスは、例えば、基板を回転させながら基板裏面に水を滴下または噴霧して、基板上の現像液および該現像液によって溶解したレジスト組成物を洗い流す。そして、乾燥を行うことにより、レジスト膜がマスクパターンに応じた形状にパターンングされた、レジストパターンが得られる。

10 このようにしてレジストパターンを形成することにより、微細な線幅のレジストパターン、特にピッチが小さいラインアンドスペースパターンを良好な解像度により製造することができる。

なお、ここで、ラインアンドスペースパターンにおけるピッチとは、パターンの線幅方向における、レジストパターン幅とスペース幅の合計の距離をいう。

15

実施例

以下、本発明の実施例を説明するが、これら実施例は本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。なお、以下の説明においては、実施例とともに比較例も記載している。

20 (実施例1)

樹脂成分として、下記化学式(6)

パターンを走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察したところ、このパターンのプロファイルにおいては膨潤等のバッテン不良が見られない良好なものであった。

(式中、m : n = 84 : 16 (モル%)) で表される限り返し単位を有する樹脂
鎖が分子と、この樹脂成分に対して、10質量%のテトラブキシメチル化グリコ-
レオルからなる水難溶性架橋剤と、1質量%のトリエニルスルホニウムノナ-

ヒドロキシル基を有するアミン成分と、プロビングリコールモノメチルエーテルに溶け解し、固形分重量を8.1質量%としたネガ型レジスト材料を調製した。
他方、基板上に有機系反射防止層「AR-19」(商品名、Shipley社製)を

スピッパーを用いてシリコーンエーハー上に塗布し、ホットプレート上にて乾燥させることにより、膜厚約2mmの有機系反応防護膜を形成した。この反応防護膜上に、前記ネガ型レジスト材料を、スピッパーを用いて60秒間焼成して乾燥させることにより、前記反射膜として乾燥させた。

防上膜上に膜厚250nmのレジスト膜を形成した。
上記基板に対して、「光束干渉光をプリズムを通して照射することによってパターン露光光をシミュレートした2光束干涉露光装置（株式会社ニコン社製）の

レーザーを用いて、浸漬露光を行った

前記解光の後、110℃にて60秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にてアルカリ現像液で40秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

(完結篇 2)

レジスト膜にかける処理を行ひ、

評価試験を受けるにあたっては、必ずしも専門性を有する評議會の評議會員の意見を参考するべきである。

中華人民共和國農業部

卷之三

同様の光源を用いても、露光を行ひ、相も近い。

現像処理をして、レシベント側に送る。この例では、PEB処理と同様に、**1**と**2**の値を用いて、**3**と**4**の値を算出する。

アカデミー賞に1回得点160万円ライアン・ダンカンが1：1となるレシベ

このパラニンの上にエヌメラント (ENM) に工能をもつことを示す。

江戸が見たかったいじ好がものであった。

本二書二卷

二〇一九年五月

例2のレジストに材料を用いて、工具シャンクを固定する。

る形成方程式にてレジストパター^ンの構成を行つたところ、懲

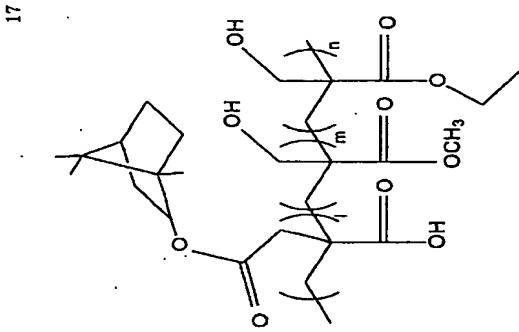
通常の手法における複数の度合比を求める

卷之三

卷之三

(美施町三)

樹脂成分と下記化粧式(8)



(式中、 $1:m:n = 1.2:4.4:4.4$ (モル%)である。)

で表される繰り返し単位を有する樹脂成分と、この樹脂成分に対して、10質量%のテトラブトキシメチル化グリコールウイルからなる水難溶性架橋剤と、1.5質量%のトリフェニルスルホニムバーフルオロブタンスルホネートからなる酸発生剤と、0.2質量%のトリエタノールアルミンからなるアミン成分と、アロビレングリコールモノメチルエーテルに溶解し、固形分重量を7.0質量%としたネガ型レジスト材料を調製した。

他方、基板上に有機系反射防止膜「AR-19」（商品名、Shipley社製）を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。この反射防止膜上に、前記ネガ型レジスト材料を、スピナーを用いて塗布し、140℃にて60秒間プレーベークして乾燥させることにより、前記反射防止膜上に膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

上記基板に対して、「2光束干渉露光装置（株式会社ニコン社製のバターン露光光をシミュレートした2光束干渉露光装置（株式会社ニコン社製の実験装置）」を用い、浸漬液に純水を、光源に波長193nmのAr Fエキシマスにおいて形状の良好なネガ型レジストパターンを得ることができる。

18

レーザーを用いて、浸漬露光を行った。なお、用いた装置のプリズム下面は純水を介してレジスト膜と接触していた。

前記露光の後、130℃にて60秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38wt%

6 テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。
このようにして得た90nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察したところ、このパターンのプロファイルにおいては輪郭等のパターン不良が見られない良好なものであった。

また、このレジストパターンのラインエンジニアリング（LER）を同様にSEMにて観察したところ、4.2nmであった。

（参考例1）

実施例1と同様のレジスト材料を用いて、ただし、露光処理には浸漬露光を行わず、通常のマスクパターンを介したドライ露光（露光装置：NSR-s 302 inline：ニコン社製）を施し、同様の160nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを得た。このときのラインエンジニアリングを観察したところ、5.2nmであった。

（比較例1）

実施例1における架橋剤をトリメキシメチル化ラミニンとした以外は全く同様の操作にて160nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを形成しようと試みたものの、激しいパターン膨張が発生した。

以上説明したように、本説明によれば、

（i）樹脂成分、および被浸漬媒体に対して難溶性の架橋剤を含有してなるネガ型レジスト材料を被浸漬光プロセスに適用することにより、高解像のネガ型レジストパターンを得ることができる。

（ii）被浸漬媒体に対して難溶性の架橋剤を用いることにより、被浸漬光プロセスにおいて形状の良好なネガ型レジストパターンを得ることができる。

17

レーザーを用いて、浸漬露光を行った。なお、用いた装置のプリズム下面は純水を介してレジスト膜と接触していた。

前記露光の後、130℃にて60秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38wt%

6 テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。
このようにして得た90nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察したところ、このパターンのプロファイルにおいては輪郭等のパターン不良が見られない良好なものであった。

また、このレジストパターンのラインエンジニアリング（LER）を同様にSEMにて観察したところ、4.2nmであった。

（参考例1）

実施例1と同様のレジスト材料を用いて、ただし、露光処理には浸漬露光を行わず、通常のマスクパターンを介したドライ露光（露光装置：NSR-s 302 inline：ニコン社製）を施し、同様の160nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを得た。このときのラインエンジニアリングを観察したところ、5.2nmであった。

（比較例1）

実施例1における架橋剤をトリメキシメチル化ラミニンとした以外は全く同様の操作にて160nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを形成しようと試みたものの、激しいパターン膨張が発生した。

以上説明したように、本説明によれば、

（i）樹脂成分、および被浸漬媒体に対して難溶性の架橋剤を含有してなるネガ型レジスト材料を被浸漬光プロセスに適用することにより、高解像のネガ型レジストパターンを得ることができる。

（ii）被浸漬媒体に対して難溶性の架橋剤を用いることにより、被浸漬光プロセスにおいて形状の良好なネガ型レジストパターンを得ることができる。

18

レーザーを用いて、浸漬露光を行った。なお、用いた装置のプリズム下面は純水を介してレジスト膜と接触していた。

前記露光の後、130℃にて60秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38wt%

6 テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。
このようにして得た90nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察したところ、このパターンのプロファイルにおいては輪郭等のパターン不良が見られない良好なものであった。

また、このレジストパターンのラインエンジニアリング（LER）を同様にSEMにて観察したところ、4.2nmであった。

（参考例1）

実施例1と同様のレジスト材料を用いて、ただし、露光処理には浸漬露光を行わず、通常のマスクパターンを介したドライ露光（露光装置：NSR-s 302 inline：ニコン社製）を施し、同様の160nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを得た。このときのラインエンジニアリングを観察したところ、5.2nmであった。

（比較例1）

実施例1における架橋剤をトリメキシメチル化ラミニンとした以外は全く同様の操作にて160nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを形成しようと試みたものの、激しいパターン膨張が発生した。

以上説明したように、本説明によれば、

（i）樹脂成分、および被浸漬媒体に対して難溶性の架橋剤を含有してなるネガ型レジスト材料を被浸漬光プロセスに適用することにより、高解像のネガ型レジストパターンを得ることができる。

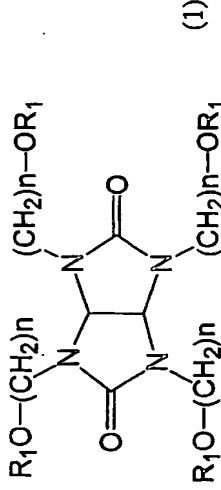
（ii）被浸漬媒体に対して難溶性の架橋剤を用いることにより、被浸漬光プロセスにおいて形状の良好なネガ型レジストパターンを得ることができる。

- (iii) 通常のドライプロセス時の感度に対して、波漫露光の際の感度変動を±5%以内に制御可能である。
- (iv) 通常のプロセスによりレジストパターンを形成するよりも、ラインエンジラフネスを低減することが可能である。
- 5 すなわち、本発明によれば、水を始めとした浸漬液に高い耐性を持つレジスト膜を形成できるため、波漫露光工程においてレジストパターンがT-トップ形状となるなどレジストパターンの表面の荒れや、パターンのゆらぎ、糸引き現象等の不良化現象がなく、感度が高く、レジストパターンプロファイル形状に優れる、精度の高いレジストパターンを得ることができる。従って、本発明のネガ型レジスト材料を用いると、波漫露光プロセスを用いたレジストパターンの形成を効果的にを行うことができる。
- 10

請求の範囲

1. 波漫露光プロセス用ネガ型レジスト材料であつて、樹脂成分と、この樹脂成分の架橋剤成分とを含有してなり、前記架橋剤成分が波漫媒体に対して難溶性であることを特徴とする波漫露光プロセス用ネガ型レジスト材料。
 2. 波漫露光プロセスが、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気よりも屈折率が大きくかつ前記レジスト膜よりも屈折率が小さい所定厚さの浸漬液を介在させた状態で、前記レジスト膜を露光することによって、レジストパターンの解像度を向上させる構成であることを特徴とする請求項1に記載の波漫露光プロセス用ネガ型レジスト材料。
 3. 前記架橋剤成分が水難溶性であることを特徴とする請求項1に記載の波漫露光プロセス用ネガ型レジスト材料。
 4. 前記水難溶性架橋剤成分が、少なくとも1分子あたり3個以上の架橋形成性官能基を有し、この架橋形成性官能基のうち整素原子を有する架橋形成性官能基は1個以下であることを特徴とする請求項3に記載の波漫露光プロセス用ネガ型レジスト材料。
 5. 前記水難溶性架橋剤成分が、グリコールカルボン酸導体であることを特徴とする請求項4に記載の波漫露光プロセス用ネガ型レジスト材料。
 6. 前記グリコールカルボン酸導体が、下記一般式(1)
- 15
- 16
- 17
- 18
- 19
- 20
- 21
- 22
- 23
- 24
- 25
- 26
- 27
- 28
- 29
- 30
- 31
- 32
- 33
- 34
- 35
- 36
- 37
- 38
- 39
- 40
- 41
- 42
- 43
- 44
- 45
- 46
- 47
- 48
- 49
- 50
- 51
- 52
- 53
- 54
- 55
- 56
- 57
- 58
- 59
- 60
- 61
- 62
- 63
- 64
- 65
- 66
- 67
- 68
- 69
- 70
- 71
- 72
- 73
- 74
- 75
- 76
- 77
- 78
- 79
- 80
- 81
- 82
- 83
- 84
- 85
- 86
- 87
- 88
- 89
- 90
- 91
- 92
- 93
- 94
- 95
- 96
- 97
- 98
- 99
- 100
- 101
- 102
- 103
- 104
- 105
- 106
- 107
- 108
- 109
- 110
- 111
- 112
- 113
- 114
- 115
- 116
- 117
- 118
- 119
- 120
- 121
- 122
- 123
- 124
- 125
- 126
- 127
- 128
- 129
- 130
- 131
- 132
- 133
- 134
- 135
- 136
- 137
- 138
- 139
- 140
- 141
- 142
- 143
- 144
- 145
- 146
- 147
- 148
- 149
- 150
- 151
- 152
- 153
- 154
- 155
- 156
- 157
- 158
- 159
- 160
- 161
- 162
- 163
- 164
- 165
- 166
- 167
- 168
- 169
- 170
- 171
- 172
- 173
- 174
- 175
- 176
- 177
- 178
- 179
- 180
- 181
- 182
- 183
- 184
- 185
- 186
- 187
- 188
- 189
- 190
- 191
- 192
- 193
- 194
- 195
- 196
- 197
- 198
- 199
- 200
- 201
- 202
- 203
- 204
- 205
- 206
- 207
- 208
- 209
- 210
- 211
- 212
- 213
- 214
- 215
- 216
- 217
- 218
- 219
- 220
- 221
- 222
- 223
- 224
- 225
- 226
- 227
- 228
- 229
- 230
- 231
- 232
- 233
- 234
- 235
- 236
- 237
- 238
- 239
- 240
- 241
- 242
- 243
- 244
- 245
- 246
- 247
- 248
- 249
- 250
- 251
- 252
- 253
- 254
- 255
- 256
- 257
- 258
- 259
- 260
- 261
- 262
- 263
- 264
- 265
- 266
- 267
- 268
- 269
- 270
- 271
- 272
- 273
- 274
- 275
- 276
- 277
- 278
- 279
- 280
- 281
- 282
- 283
- 284
- 285
- 286
- 287
- 288
- 289
- 290
- 291
- 292
- 293
- 294
- 295
- 296
- 297
- 298
- 299
- 300
- 301
- 302
- 303
- 304
- 305
- 306
- 307
- 308
- 309
- 310
- 311
- 312
- 313
- 314
- 315
- 316
- 317
- 318
- 319
- 320
- 321
- 322
- 323
- 324
- 325
- 326
- 327
- 328
- 329
- 330
- 331
- 332
- 333
- 334
- 335
- 336
- 337
- 338
- 339
- 340
- 341
- 342
- 343
- 344
- 345
- 346
- 347
- 348
- 349
- 350
- 351
- 352
- 353
- 354
- 355
- 356
- 357
- 358
- 359
- 360
- 361
- 362
- 363
- 364
- 365
- 366
- 367
- 368
- 369
- 370
- 371
- 372
- 373
- 374
- 375
- 376
- 377
- 378
- 379
- 380
- 381
- 382
- 383
- 384
- 385
- 386
- 387
- 388
- 389
- 390
- 391
- 392
- 393
- 394
- 395
- 396
- 397
- 398
- 399
- 400
- 401
- 402
- 403
- 404
- 405
- 406
- 407
- 408
- 409
- 410
- 411
- 412
- 413
- 414
- 415
- 416
- 417
- 418
- 419
- 420
- 421
- 422
- 423
- 424
- 425
- 426
- 427
- 428
- 429
- 430
- 431
- 432
- 433
- 434
- 435
- 436
- 437
- 438
- 439
- 440
- 441
- 442
- 443
- 444
- 445
- 446
- 447
- 448
- 449
- 450
- 451
- 452
- 453
- 454
- 455
- 456
- 457
- 458
- 459
- 460
- 461
- 462
- 463
- 464
- 465
- 466
- 467
- 468
- 469
- 470
- 471
- 472
- 473
- 474
- 475
- 476
- 477
- 478
- 479
- 480
- 481
- 482
- 483
- 484
- 485
- 486
- 487
- 488
- 489
- 490
- 491
- 492
- 493
- 494
- 495
- 496
- 497
- 498
- 499
- 500
- 501
- 502
- 503
- 504
- 505
- 506
- 507
- 508
- 509
- 510
- 511
- 512
- 513
- 514
- 515
- 516
- 517
- 518
- 519
- 520
- 521
- 522
- 523
- 524
- 525
- 526
- 527
- 528
- 529
- 530
- 531
- 532
- 533
- 534
- 535
- 536
- 537
- 538
- 539
- 540
- 541
- 542
- 543
- 544
- 545
- 546
- 547
- 548
- 549
- 550
- 551
- 552
- 553
- 554
- 555
- 556
- 557
- 558
- 559
- 560
- 561
- 562
- 563
- 564
- 565
- 566
- 567
- 568
- 569
- 570
- 571
- 572
- 573
- 574
- 575
- 576
- 577
- 578
- 579
- 580
- 581
- 582
- 583
- 584
- 585
- 586
- 587
- 588
- 589
- 590
- 591
- 592
- 593
- 594
- 595
- 596
- 597
- 598
- 599
- 600
- 601
- 602
- 603
- 604
- 605
- 606
- 607
- 608
- 609
- 610
- 611
- 612
- 613
- 614
- 615
- 616
- 617
- 618
- 619
- 620
- 621
- 622
- 623
- 624
- 625
- 626
- 627
- 628
- 629
- 630
- 631
- 632
- 633
- 634
- 635
- 636
- 637
- 638
- 639
- 640
- 641
- 642
- 643
- 644
- 645
- 646
- 647
- 648
- 649
- 650
- 651
- 652
- 653
- 654
- 655
- 656
- 657
- 658
- 659
- 660
- 661
- 662
- 663
- 664
- 665
- 666
- 667
- 668
- 669
- 670
- 671
- 672
- 673
- 674
- 675
- 676
- 677
- 678
- 679
- 680
- 681
- 682
- 683
- 684
- 685
- 686
- 687
- 688
- 689
- 690
- 691
- 692
- 693
- 694
- 695
- 696
- 697
- 698
- 699
- 700
- 701
- 702
- 703
- 704
- 705
- 706
- 707
- 708
- 709
- 710
- 711
- 712
- 713
- 714
- 715
- 716
- 717
- 718
- 719
- 720
- 721
- 722
- 723
- 724
- 725
- 726
- 727
- 728
- 729
- 730
- 731
- 732
- 733
- 734
- 735
- 736
- 737
- 738
- 739
- 740
- 741
- 742
- 743
- 744
- 745
- 746
- 747
- 748
- 749
- 750
- 751
- 752
- 753
- 754
- 755
- 756
- 757
- 758
- 759
- 760
- 761
- 762
- 763
- 764
- 765
- 766
- 767
- 768
- 769
- 770
- 771
- 772
- 773
- 774
- 775
- 776
- 777
- 778
- 779
- 780
- 781
- 782
- 783
- 784
- 785
- 786
- 787
- 788
- 789
- 790
- 791
- 792
- 793
- 794
- 795
- 796
- 797
- 798
- 799
- 800
- 801
- 802
- 803
- 804
- 805
- 806
- 807
- 808
- 809
- 810
- 811
- 812
- 813
- 814
- 815
- 816
- 817
- 818
- 819
- 820
- 821
- 822
- 823
- 824
- 825
- 826
- 827
- 828
- 829
- 830
- 831
- 832
- 833
- 834
- 835
- 836
- 837
- 838
- 839
- 840
- 841
- 842
- 843
- 844
- 845
- 846
- 847
- 848
- 849
- 850
- 851
- 852
- 853
- 854
- 855
- 856
- 857
- 858
- 859
- 860
- 861
- 862
- 863
- 864
- 865
- 866
- 867
- 868
- 869
- 870
- 871
- 872
- 873
- 874
- 875
- 876
- 877
- 878
- 879
- 880
- 881
- 882
- 883
- 884
- 885
- 886
- 887
- 888
- 889
- 890
- 891
- 892
- 893
- 894
- 895
- 896
- 897
- 898
- 899
- 900
- 901
- 902
- 903
- 904
- 905
- 906
- 907
- 908
- 909
- 910
- 911
- 912
- 913
- 914
- 915
- 916
- 917
- 918
- 919
- 920
- 921
- 922
- 923
- 924
- 925
- 926
- 927
- 928
- 929
- 930
- 931
- 932
- 933
- 934
- 935
- 936
- 937
- 938
- 939
- 940
- 941
- 942
- 943
- 944
- 945
- 946
- 947
- 948
- 949
- 950
- 951
- 952
- 953
- 954
- 955
- 956
- 957
- 958
- 959
- 960
- 961
- 962
- 963
- 964
- 965
- 966
- 967
- 968
- 969
- 970
- 971
- 972
- 973
- 974
- 975
- 976
- 977
- 978
- 979
- 980
- 981
- 982
- 983
- 984
- 985
- 986
- 987
- 988
- 989
- 990
- 991
- 992
- 993
- 994
- 995
- 996
- 997
- 998
- 999
- 1000

21



(式中、R₁は炭素数1～10のアルキル基であり、nは1～5のアルキル鎖)

六

1

卷之三

卷之三

卷之三

הנִזְקָנָה בְּבֵית־הַמִּלְחָמָה

前記の如きは、本件の問題を解くうえで、必ず用ひるべきものである。

前記液体を除去した後、レジストラニンを用いて、レジストラニンを含む

レジス・ト・ハダニ・シ・形成方差。

前記後漫曆光がレジスに到達す

前回のレジスト膜上に、前記の少なからぬ屈折率が大きくなるまでの経路の少なくとも最も空気より屈折率が大きい部分まで

前記

レジスト膜を露光するこどにによってレジストパターンの解像度を向上させる構成

23

であることを特徴とする請求項1.4に記載のレジストバターン形成方法。

16. 前記水難溶性架橋剤成分が、1分子あたり少なくとも3個以上の架橋形成性官能基を有し、この架橋形成性官能基のうち窒素原子を有する架橋形成性官能基は1個以下であることを特徴とする請求項1.4に記載のレジストバターン形成方法。

17. 前記水難溶性架橋剤成分が、グリコールウリル誘導体であることを特徴とする請求項1.6に記載のレジストバターン形成方法。

10

18. 前記グリコールウリル誘導体が、下記一般式(1)



(式中、R₁は炭素数1～10のアルキル基であり、nは1～5のアルキル鎖)

15. で表される構造を有する請求項1.7に記載のレジストバターン形成方法。

19. 前記グリコールウリル誘導体が、ブトキシメチル化グリコールウリルであることを特徴とする請求項1.8に記載のレジストバターン形成方法。

20. 20. 前記浸漬液が純水もしくは脱イオン水からなる液体であることを特徴とする請求項1.4に記載のレジストバターン形成方法。

21. 前記浸漬液がフッ素系溶剤からなる液体であることを特徴とする請求項

24

1.4に記載のレジストバターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002752

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002752

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl.1 G03F7/038, 7/004, C08F20/04, 20/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC
B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification symbols)
Int. Cl.1 G03F7/004-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Tokoro Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6444397 B2 (Hada et al.), 03 September, 2002 (03.09.02), Full text; 6 JP 2000-206694 A	1-9,12,13 11,14-21 10
X	JP 8-240911 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 17 September, 1996 (17.09.96), Full text; all drawings (Family: none)	1-5,10-13 6,7,14-21 8,9
X	US 6437052 B1 (Iwasa et al.), 20 August, 2002 (20.08.02), Full text; all drawings 6 JP 2000-281729 A	1-6,12,13 7,14-21 8-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

G earlier application or patent, but published on or after the international filing date

L document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

P document member of the same patent family

later document published after the international filing date or priority date and in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Date of the actual completion of the international search report
30 March, 2004 (30.03.04)

Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)

Name and mailing address of the ISA
Japanese Patent Office

Authorized officer

Telephone No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim No.
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99/49504 A1 (Nikon Corp.), 30 September, 1999 (30.09.99), Full text; all drawings 6 AU 274799 A	14-21 1-13
Y	JP 11-176727 A (Nikon Corp.), 02 July, 1999 (02.07.99), Full text; all drawings (Family: none)	14-20 1-13,21
Y	JP 62-63326 A (Hitachi, Ltd.), 24 March, 1987 (24.03.87), Full text; all drawings (Family: none)	14-20 1-13,21

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/002752

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/002752

A. 稔明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. C1, G03F7/038, 7/004;
 Int. C1, C08F20/04, 20/26

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. C1, G03F7/004-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名前、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	US 6444397 B2 (Hada et al.) 2000	1-9, 12, 13 11, 14-21 10
Y	2. 09. 03, 全文 & JP 2000-206694 A	
X	JP 8-240911 A (日本合成ゴム株式会社) 1996. 09. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-5, 10-13 6, 7, 14-21 8, 9
Y		
A		

C欄の統計にも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権に基づく理由を確立するために引用する文献
 「O」口頭による開示、使用、展示等に付する文献
 「P」国際出願日前で、かつ既先端の主張の基礎となる出願

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献
 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の確実のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であり、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考へられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「Z」同一パテントファミリー一文献

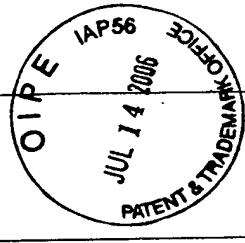
国際調査を完了した日 30. 03. 2004

国際調査報告の発送日 13. 4. 2004

国際調査機関の名前及び先端 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 伊藤裕美 電話番号 03-3581-1101 内線 3229
---	---

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (2004年1月)

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (2004年1月)



C. (続き) · 関連すると認められる文献	引用文献の番号
引用文献のカテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示
X	US 6437052 B1 (Iwasa et al.) 2000
Y	2. 08. 20, 全文, 全図 & JP 2000-281729 A
A	WO 99/49504 A1 (株式会社ニコン) 1999. 09. 30, 全文, 全図 & AU 274799 A
Y	JP 11-176727 A (株式会社ニコン) 1999. 07. 02, 全文, 全図 (ファミリーなし)
A	JP 62-65326 A (株式会社日立製作所) 1987. 03. 24, 全文, 全図 (ファミリーなし)
Y	JP 14-176727 A (株式会社ニコン) 1999. 01-13, 21
A	JP 62-65326 A (株式会社日立製作所) 1987. 01-13, 21